

⑨日本分類
26 D 6
42 D 12

日本国特許庁

⑪特許出願公告

昭44-27911

⑩特許公報

⑫公告 昭和44年(1969)11月18日

発明の数 1

(全7頁)

1

⑬変性ポリエステル繊維の製造方法

⑭特 願 昭41-77792

⑮出 願 昭41(1966)11月29日

優先権主張 ⑯1965年11月29日⑰イギリス国⑱50540/65

⑲発 明 者 ウィリアム・アレキサンダー
カナダ国オンタリオ州キングストン・デヤンブレイン・アベニュー5

同 アルフレッド・ギラーモ・コーサ
アメリカ合衆国オハイオ州アクロン・マーシャル・アベニュー58

同 ジェームス・ギーバン・フレサー
カナダ国オンタリオ州キングストン・モワット・アベニュー272

⑳出 願 人 カナディアン・インダストリース・リミテッド

カナダ国ケベック州モントリオール・ドーチエスター・ブルバード・ウエスト630

代 表 者 ウィルフレッド・ジョン・マンドリイ

代 理 人 弁理士 湯浅恭三 外2名

発明の詳細な説明

本発明は加水分解的条件にさらしたときまたはゴムの中に封入して高温にさらしたとき改善された強度持続性を示す、工業用繊維として有用な合成直鎖状ポリエステルフィラメント、糸及びコードに関する。更にくわしくは本発明は合成直鎖ポリエステルの遊離カルボキシル末端基濃度を低水準に減ずることのできる方法に関する。

例えば英特許明細書第889851号には、タイヤ、調帯その他のようなゴム製品を合成直鎖ポリエステルから成るコードで補強する場合、コードを構成するポリエステルの遊離カルボキシル末端基濃度を百万グラム当り15当量以下に減ず

2

ればそのゴム製品を高い操作温度にさらしたときコードが優秀な強度持続性を示すことが明らかにされている。

ここではまた、ゴム中の高い使用温度に対する与えられたカルボキシル末端基濃度の直鎖ポリエステルの抵抗性と、例えば熱せられたゴム構造体中で起るような加水分解条件に対するその抵抗性との間に相関関係があることを観察した。

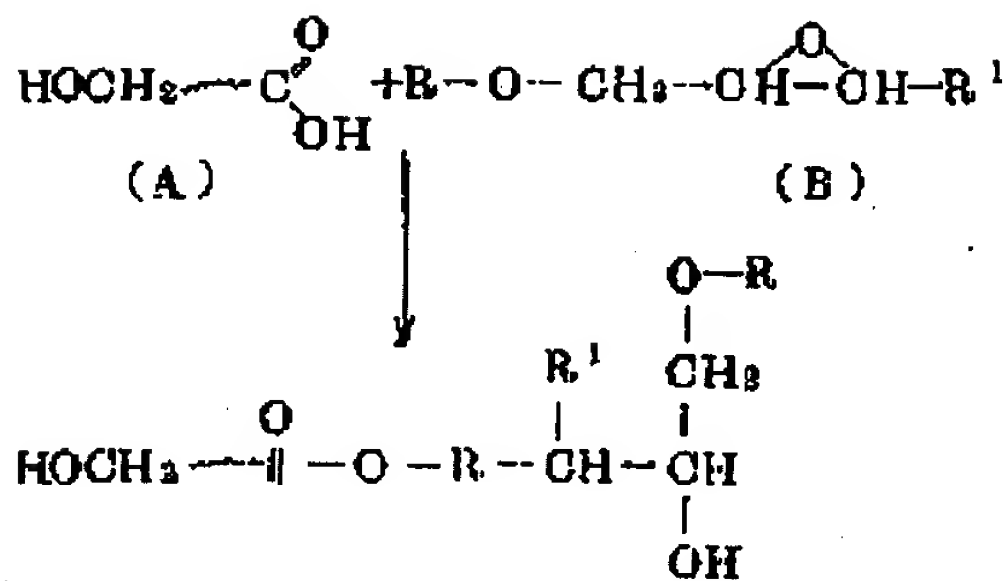
百万グラム当り約30ないし約60当量またはそれ以上の遊離カルボキシル基濃度を有する通常市販されている合成ポリエステル繊維物はゴム補強素材としてかなり高度な強度持続性を示しはするものの、このような繊維物/ゴム構造体は加水分解条件下で高い操作温度にさらすとその繊維物中に著るしい強度の損失が認められる。この強度損失は特に空気タイヤ(このようなタイヤは高温で、即ち高速度及び重荷重下に運転される)中の補強コードまたは繊維物として用いるフィラメントの場合明らかである。しかし、驚くべきことに、百万グラム当り20当量またはそれ以下の遊離カルボキシル末端基濃度を有する合成直鎖ポリエステルフィラメントまたはコードを高温及び加水分解条件にさらされるゴム製品中の補強素材として用いると、強度損失を実質的に低減することができる。

本発明の目的は合成直鎖ポリエステル中の遊離カルボキシル末端基の濃度を調節する改善された方法を提供するにある。

本発明のもう一つの目的は合成直鎖ポリエステル中の遊離カルボキシル末端基を、更に反応してもつと高分子量の分子を製することのできる活性水酸末端基を含むエステルに転化しうる改善された方法を提供するにある。

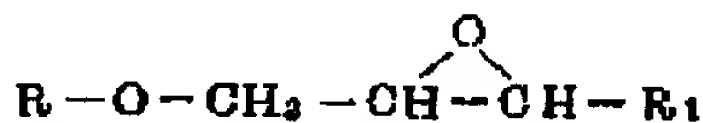
本発明の更に別の目的は普通の重合方法で従来可能であつたよりも更に高分子量の変性合成縮合ポリエステル重合物を得ることのできる方法を提供するにある。言いかえれば本発明の方法は与えられた分子量なら通常の手段で得られるよりも大量にポリエステル重合物を製することができる。

5



従つて製出された反応生成物はカルボキシル末端基が単一の遊離ヒドロキシル末端基を含むエステルに転化された変性ポリエチレンテレフタレート分子から成る。驚くべきことには、このエステル化された分子は次に更に他の分子と反応してもつと高分子量の重合物を生ずる。

一般式



式中Rは脂肪族、脂環族または芳香族基そしてR¹は水素、脂肪族、脂環族または芳香族基で示される化合物の例は1,2-エポキシ-3-フェノキシプロパン、 $\text{CH}_2-\text{CH}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$ である。

前記化合物は飽和でも不飽和でもよい。有用な一般式で示す化合物の別の例はアリルグリシジルエーテル及び1-ブトキシ-2,3-エポキシプロパンである。

例えばカナダ国特許第607174号ではO.L.ウイルソンその他が、保護被覆または発泡製品として有用な或る種のポリエステル樹脂の遊離カルボキシル基含量を、そのカルボキシル含有ポリエステル樹脂をエチレンオキサイドのような有機オキサイドと反応させることによつて調節できることを述べている。

しかし、ウイルソンらの方法は実質的に高い酸価の低粘度、低分子量、非繊維形成性ポリエステルの製造を意図するものである。而してこのポリエステルの酸価は百万グラム当りカルボキシル基の1.8当量と等価であるにもかかわらずウイルソンらの特許では得られたポリエステルの酸価が一般に1より大きいことに注意すべきである。更に、ウイルソンらの有機オキサイドとの反応に用いる温度が低く反応時間が長い点は本発明の高い固有粘度のポリエステルのカルボキシル含量を低減す

6

るのには無効である。反応時間を長びかせることは実際、従来から知られているように、より高分子量のポリエステルのカルボキシル含量を増大させてある。更にグリシジルエーテルを使用することはウイルソンらの説明中には全く敬唆も暗示もされていないことが了解されよう。同様に、ウイルソンらの特許はグリシジルエーテルの使用が高分子量直鎖ポリエステルの重縮合における生産性を向上するであろうことについても何ら示唆して

いない。
次に本発明の実施例を示すが本発明はいかなる意味でもこれらに限定されるものではない。

実施例 1

次のような方法に従つて標準的なポリエチレンテレフタレート重合物の所要量を製造した。

1550gのジメチルテレフタレートと1100mlのエチレングリコールを還流塔をつけた蒸留フラスコに入れた。混合物を160℃に加熱しエステル交換触媒として重量で0.015パーセントの酢酸亜鉛2水和物を加えた。エステル交換反応は640mlのメタノールが排出され集められるまで続け、重縮合触媒として0.04パーセント(重量)の三酸化アンチモン及びつや消し剤として0.5パーセント(重量)の二酸化チタンを一緒に加えて次にその回分をオートクレーブに移した。該回分の温度を285℃にあげオートクレーブを同時に水銀柱0.1mmに相当する真空に排気した。重縮合反応は攪拌機モーターの電力消費が適当な分子量に達したことを示すまでそのまま続けた。安定剤として0.64mlのトリフェニルホスファイトをその回分に加え該回分は窒素ガス下に大気圧で60分攪拌した。次に内容物をオートクレーブからリボン状に押し出し固化した重合物を立方に切断した。検査したところこの重合物は固有粘度0.63、軟化点262.2℃を有した遊離カルボキシル末端基濃度は重合物百万グラム当り32.6当量であることを示した。

実施例 2

1回分の重合物を実施例1に与えた条件下に製した。重合期間の終りに7.0g(0.45%重/重)の1,2-エポキシ-3-フェノキシプロパンを溶解物に加え溶解物を大気圧の乾燥窒素下で10分間攪拌した。次にオートクレーブを排気して過剰のエポキシサイトを除去回分をリボン状に押し出した。この重合物を検査したところ固有粘度は

用いる型の黒ゴム中に接着させ得られた加減した組立て物を150℃に24時間保った。そのあとでコードを取り出して試験した。対照重合体からつくったコードはその強度を31.5%失ったが1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパン処理試料では強度損失が15.1%であった。

実施例 5

次のようにして重合体の回分を製した。1550gのジメチルテレフタレートと1100mlのエチレングリコールを還流塔つきの蒸留フラスコに入れた。混合物を160℃に加熱し0.015パーセント(重量)の酢酸亜鉛2水和物をエステル交換触媒として加えた。エステル交換反応は640mlのメタノールが集められるまで続けた。0.04パーセント(重量)の重合触媒、三酸化アンチモンをつや消し剤として0.5パーセント(重量)の二酸化チタンと一緒に加えてから回分をオートクレーブに移した。回分温度を285℃に高め、同時にオートクレーブを排気した。重合反応は攪拌機の消費電力が適当な分子量に達したことを示すまで進行するにまかせた。次に回分を窒素の雰囲気下で30分攪拌した。0.64mlのトリフェニルホスファイトを加え回分を2分間攪拌した。この融液に14g(0.9%重/重)の1-ブトキシ-2, 3-エポキシプロパンを加えオートクレーブを乾燥窒素で2.06kg/cm²(30p.s.i.g)に加圧した。加圧下攪拌しつつ10分後にオートクレーブを排気して過剰のエポキシサイドを除いた。回分は更に、攪拌による消費電力が最終的な所望の分子量に達したことを示すまで重合させた。検査したところ、この重合体は固有粘度が0.72、遊離カルボキシル末端基含量12.8当量/重合物10⁶g、また軟化点は257.9℃であることがわかった。エポキシサイドを加えずに上記の重合をくり返したところ、固有粘度0.730、軟化点259.8℃、カルボキシル末端基含量31.6当量/重合物10⁶gを有する重合体を得た。

実施例 6

実施例5に概要を示した条件下に重合体回分を製した。重合期の終点近くにオートクレーブを乾燥窒素で2.06kg/cm²(30p.s.i.g)に加圧し融液に14g(0.9%)のアリルグリシジルエーテル($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OCH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$)を加えた。加圧下に10分攪拌後オートクレーブ

を排気して過剰のエポキシサイドを除き回分をリボン状に押し出した。検査したところ、この重合体は固有粘度が0.713、遊離カルボキシル末端基含量14.7当量/10⁶g、軟化点は259.4℃であることがわかった。エポキシサイドを加えずに上記の重合をくり返し、固有粘度0.730、軟化点259.8℃、カルボキシル末端基含量31.6当量/重合物10⁶gを有する重合体を得た。

実施例 7

実施例5に概要を示した条件下に重合体回分を製し、ただし実施例1に用いた酢酸亜鉛エステル交換触媒を0.06パーセント(重量)の酢酸マンガン4水和物に替えまたトリフェニルホスファイトを2.0mlのトリブチルホスファイトに替えた。検査したところこの重合体は固有粘度が0.705、カルボキシル末端基含量31.5当量/重合物10⁶g、軟化点は260.1℃であることがわかった。

実施例 8

実施例7の重合体の製造をくり返した。重合期の終りにオートクレーブを乾燥窒素で2.06kg/cm²(30p.s.i.g)に加圧し14g(0.9%重/重)の1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパンを融液に加えた。加圧下に10分攪拌後オートクレーブを排気して過剰のエポキシサイドを除き回分をリボンに押し出した。検査したところの重合体は固有粘度が0.690、カルボキシル末端基含量は16.8当量/重合物10⁶g及び軟化点は258.9℃であることがわかった。

実施例 9

実施例5に概要を記した条件下に重合体回分を製し、ただし実施例5に用いた酢酸亜鉛エステル交換触媒を0.08パーセント(重量)の酢酸コバルト4水和物に替えまたトリフェニルホスファイトを3.4mlのトリブチルホスファイトに替えた。検査したところこの重合体は固有粘度が0.697、カルボキシル末端基含量が48.4当量/10⁶gまた軟化点は258.7℃であることがわかった。

実施例 10

実施例9の重合体の製造をくり返した。重合期の終りにオートクレーブを乾燥窒素で2.06kg/cm²(30p.s.i.g)に加圧し14g(0.9%重/重)の1, 2-エポキシ-3-フェノキシプロパンを融液に加えた。加圧下に10分攪拌後、オートクレーブを排気して過剰のエポキシサイドを除き回分をリボンに押し出した。検査したところこ

大きさを681kg(1500ポンド)に増しグリコール仕込量を378.5ℓ(100ガロン)にした。エステル交換反応が始る前に150p.p.mの水酸化ナトリウムをエステル交換器に加えた。また60kg(0.9%重/重)のフェニルグリシジルエーテルを重合途中で攪拌機への電力が9.6KWにし、約0.6gの固有粘度を示したとき加えた。フェニルグリシジルエーテルは2.06kg/m³(30p.s.i.g)窒素の圧力下に融液に混ぜ込んだ。重合は攪拌機の電力消費が14.4KWに達したときに止め、重合物を押し出してサイ形に切った。このような重合を4回行い第2表に示す結果を得た。

第 2 表

回分番号	固有粘度	カルボキシル末端基 当量/10 ³ g
1	.842	13.7
2	.831	17.4
3	.834	13.8
4	.838	15.5

実施例14(a)および14(b)を比較すれば、重合容器にフェニルグリシジルエーテルの添加は、回分の大きさを454kg(1000ポンド)のジメチルテレフタレートおよび250ℓ(66ガロン)のエチレングリコールから681kg(1500ポンド)のジメチルテレフタレートおよび378.5ℓ(100ガロン)のエチレングリコールに増加できることがわかる。第2表はこのようなして作ったポリエステルは0.83より大きな固有粘度を有しているがカルボキシル末端基含量は依然として低いことを示している。

次に本発明の具体例を列記する。

- (1) ジカルボン酸のビス(ω-ヒドロキシアルキル)エステルを、任意的に重縮合触媒の存在下に、繊維を形成する分子量のポリエステルが製せられるまで重縮合条件にもたらしかつ得られたポリエステルの置換グリシジルエーテルと反応させることによりポリエステル中のカルボキシル末端基の濃度を低減することを特徴と

する変性した繊維形成ポリエステルの製造方法。

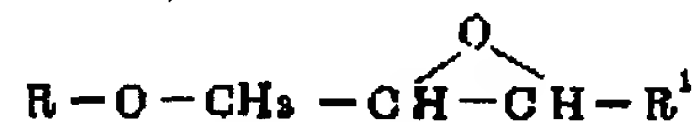
- (2) (1)項において、ポリエステルを置換グリシジルエーテルと反応させる前にそのポリエステルの分子量が、その固有粘度を本項に記したようにして測定するとき0.75以上であるようにしておく方法。

- (3) (1)または(2)項において、ポリエステルと反応させるグリシジルエーテルの量が、最終ポリエステル中の遊離カルボキシル末端基の濃度がポリエステル百万グラム当り30当量以下になるような量である方法。

- (4) (1)、(2)または(3)項において、ジカルボキシル酸がテレフタル酸である方法。

- (5) (1)、(2)または(3)項において、ポリエステルがポリ(エチレンテレフタレート)である方法。

- (6) 上記任意項において、置換グリシジルエーテルが式



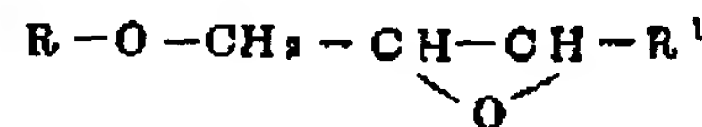
- (式中R及びR¹は夫々水素または脂肪族、脂環族または芳香族基である)の化合物である方法。

- (7) (1)項において実質的に実施例に記載したものと同様な繊維形成ポリエステルの製造方法。

- (8) (1)~(7)の任意項に従って製せられたポリエステルからつくったフィラメント及び糸。

特許請求の範囲

- 1 テレフタル酸のビス(ω-ヒドロキシアルキル)エステルを任意的に重縮合触媒の存在下に、少なくとも0.35の固有粘度に相当する分子量のポリエステルが製せられるまで重縮合条件に付し、得られるポリエステルの一般式



- (式中Rは脂肪族、脂環族または芳香族基、そしてR¹は水素、脂肪族、脂環族または芳香族基)の化合物と反応させることによりポリエステル中のカルボキシル末端基の濃度を減少させることを特徴とする変性した繊維形成性ポリエステルの製造方法。